Títol	**Estudi de les interaccions d'spin i del magnetisme del "breathing crystal" $Cu(hfac)_2L^R$ (L^R=butil-pirazolil nitronil nitròxid)**
Title	**Study of spin interactions and magnetism in $Cu(hfac)_2L^R$ (L^R=butil-pyrazolyl nitronyl nitroxide) "*breathing crystal*"**

Director	**Mercè Deumal i Solé**
Departament	**Química Física**
Universitat	**Universitat de Barcelona**
Tutor	--

Curs	**2015-16**

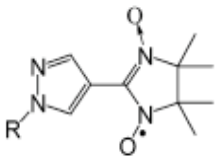
Summary

A new family of polymer-chain complexes, $Cu(hfac)_2L^R$ (so-called "breathing crystals"), has been experimentally studied extensively over the past several years within the context of switchable materials. Polymer chains of breathing crystals are formed by pyrazolyl-substituted nitronyl nitroxides and bis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II). A key characteristic of breathing crystals is their ability to undergo reversible, thermally induced structural rearrangements, accompanied by changes in magnetic susceptibility. The switching of the magnetic properties is attributed to a significant change of the exchange interaction within the spin triads (J_{intra}). Usually, intercluster exchange interactions (J_{inter}) are assumed to play a negligible role. However, both the character of the spin transition (abrupt or gradual) and the mechanism that induces it should be correlated to the cooperativity introduced by the intercluster exchange. The objective of this project is thus to give new insights into the cooperativity effects and mechanisms of magnetic interactions in the $Cu(hfac)_2L^R$ family of molecular magnets by computationally studying the exchange interactions between radicals, and simulating the available magnetic properties.

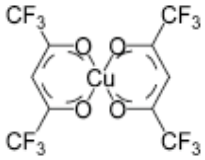
Keywords[3]	molecular-based magnets; switchable materials; computational study; DFT; wavefunction-based methods

Breu descripció del projecte[4]

Dins del context the materials *switchable*, aquest projecte es basa en una nova família de complexes formats per cadenes de polímer, $Cu(hfac)_2L^R$ (anomenats "breathing crystals").[1] Les cadenes polimèriques que estudiarem estan formades per NNpzBu nitronil nitròxids amb butil-pirazolil i $Cu(hfac)_2$ bis(hexafluoroacetil acetonato)coure(II). Una característica clau dels breathing crystals és la seva capacitat de dur a terme reordenaments estructurals reversibles, induïts tèrmicament, acompanyats per canvis en la susceptibilitat magnètica. En la majoria d'aquests compostos la cadena polimèrica consisteix en una alternança d'unitats d'spin de coure i nitronil nitròxids. Experimentalment, el canvi en les propietats magnètiques s'ha atribuït a canvis significants en els acoblament magnètics dins de les tríades formades per una unitat de $Cu(hfac)_2$ i dues unitats L^R.[2, 3]



NNpzBu



$Cu(hfac)_2$

Primerament, es faran càlculs per tal d'estudiar si els monòmers $Cu(hfac)_2$ i NNpzBu es poden descriure a nivell DFT o a nivell CASSCF. Ens fixarem en la disbribució de la densitat d'spin en els radicals per decidir la ideoneïtat del mètode de càlcul. A continuació, procedirem a estudiar les implicacions que les tríades dins de les cadenes polimèriques tenen en les propietats magnètiques mesurades. Aleshores, estudiarem les interaccions magnètiques entre tríades per tal d'avaluar si el seu rol en el canvi del magnetisme del breathing crystal $Cu(hfac)_2 \cdot NNpzBu$ és o no important. En concret, estudiarem tant el caràcter de la transició d'spin (gradual o abrupte) com el mecanisme que l'indueix per veure si es poden correlacionar amb la cooperativitat introduïda per l'acoblament entre tríades. A més a més, també s'estudiarà la dependència que l'acoblament magnètic J_{AB} mostra amb la temperatura, i que fa que els breathing crystals siguin tant interessants en la creació de switches moleculars magnètics. Finalment, es simularà el seu magnetisme i es compararà amb les dades experimentals.

[1] a) S.L. Veber, *et al. J.Am.Chem.Soc.* **2008**, *130*, 2444; b) M.V. Fedin, et al. *J.Am.Chem.Soc.* **2010**, *132*, 13886; c) M.V. Fedin, *et al. J.Am. Chem.Soc.* **2012**, *134*, 16319; d) I.Y. Barskaya *et al. J.Am.Chem.Soc.* **2014**, *136*, 10132; e) M.V. Fedin *et al. J.Phys.Chem. A* **2006**, *110*, 2315
[2] S.L. Veber, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2444
[3] M.V. Fedin, *et al. Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11405

Competències addicionals[5] (opcional)

Tasques a desenvolupar[6]		**Cronograma** (setmanes)																	
Tasca	**Descripció**	**01**	**02**	**03**	**04**	**05**	**06**	**07**	**08**	**09**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
T01	**Bibliografia (aprox. 50 h)**	X	X	X	X					X	X	X	X						
T02	**Càlculs monòmers (aprox. 50h)**			X	X	X													
T03	**Càlculs tríades (aprox. 100h)**						X	X	X	X	X								
T04	**Càlculs entre tríades (aprox. 100h)**									X	X	X	X	X					
T05	**Càlcul de propietats magnètiques (aprox. 50h)**												X	X	X				
T06	**Redacció de la memòria i preparar l'exposició (aprox. 100h)**														X	X	X	X	X
T07																			
T08																			
T09																			
T10																			

Observacions i comentaris
Per a la realització del treball pròpiament dit es preveu una dedicació d'unes cinc hores diàries durant cinc dies a la setmana.

Signatura (el director del TFM)